

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-116158

(43)Date of publication of application : 20.05.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 61-262030

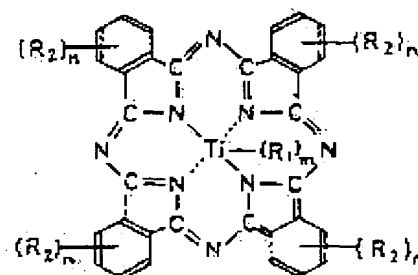
(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.1986

(72)Inventor : ENOKIDA TOSHIO
KATSURA HIROMITSU**(54) PHOTOSEMICONDUCTOR MATERIAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY PREPARED BY USING IT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance the exposure sensitivity characteristics, wavelength characteristics, and deterioration resisting characteristics by using the crystalline particles of a specified titanium phthalocyanine type compound as an electric charge generating material.

CONSTITUTION: The titanium phthalocyanine type compound particles having strong peaks at Bragg angles of (a), (b), or (c) ($2\theta \pm 0.2^\circ$) are used as the charge generating material of the photosensitive body, where (a) = 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° , 26.2° , 27.2° , and 28.6° , (b) = 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° , 27.2° , and 28.6° , and (c) = 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° , 26.2° , and 28.6° , and these compounds are represented by the formula shown on the right and used with the combination of 2 or more kinds thereof, in which R1 is halogen, oxygen, or alkoxy; R2 is hydrogen, halogen, alkyl, or the like; m is 1 or 2; and n is 0 or 4.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-116158

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

7381-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 光半導体材料およびこれを用いた電子写真感光体

⑯ 特 願 昭61-262030

⑰ 出 願 昭61(1986)11月5日

⑱ 発 明 者 榎 田 年 男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 桂 宏 光 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 光半導体材料およびこれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. ブラック角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の下記(a)、(b)もしくは(c)に示す位置に強いピークを示すX線回折図を有するチタンフタロシアニン系化合物結晶粒子の少なくとも1種からなることを特徴とする光半導体材料。

(a) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

26.2° , 27.2° および 28.6°

(b) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

27.2° および 28.6°

(c) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

26.2° および 28.6°

2. 導電性支持体上に、電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が、ブラック角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の下記(a)、(b)もしくは(c)に示す位置に強いピークを示すチタンフタロシアニン系化合物結晶粒子の少

なくとも1種を用いてなることを特徴とする電子写真感光体。

(a) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

26.2° , 27.2° および 28.6°

(b) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

27.2° および 28.6°

(c) 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° ,

26.2° および 28.6°

3. 導電性支持体上に、無機物または有機物の下引き層を有する特許請求の範囲第2項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、中心金属としてチタニウムを含有するフタロシアニンを用いた電子写真感光体等に有用な光半導体材料に関し、更に詳細に言えば、優れた露光感度特性、波長特性を有する電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来、電子写真感光体の感光体としては、セレン、

セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテルルなどの無機光導電体を用いたものが主として使用されて来た。近年、半導体レーザーの発展は目覚ましく、小型で安定したレーザー発振器が安価に入手出来るようになり、電子写真用光源として用いられ始めている。しかし、これらの装置に短波長光を発振する半導体レーザーを用いるのは、寿命、出力等を考えれば問題が多い。従って、従来用いられて来た短波長領域に感度を持つ材料を半導体レーザー用に使うには不適當であり、長波長領域(780nm以上)に高感度を持つ材料を研究する必要が生じて来た。最近是有機系の材料、特に長波長領域に感度を持つことが期待されるフタロシアニンを使用し、これを積層した積層型有機感光体の研究が盛んに行なわれている。例えば、二価の金属フタロシアニンとしては、 β -型銅フタロシアニン(β -CuPc)、X型無金属フタロシアニン(X-H₂Pc)、 π -型無金属フタロシアニン(π -H₂Pc)が長波長領域に感度を持つ。三価、四価の金属フタロシアニンとしては、クロロアルミニウムフタロシアニン(Cl₂PcCl₂)、クロロアルミニウムフタロシアニン

クロライド(Cl₂Al₂PcCl₂)、またはチタニルフタロシアニン(TiOPc)、クロロインジウムフタロシアニン(InPcCl₂)を蒸着し、次いで可溶性溶媒の蒸気に接触させて長波長、高感度化する方法(特開昭57-39484号、特開昭59-166959号公報)、第IV族金属としてTi、SnおよびPbを含有するフタロシアニンを各種の置換基、誘導体またはクラウンエーテルなどのシフト化剤を用いて長波長処理をする方法(特願昭59-36254号、特願昭59-204045号公報)により、長波長領域に感度を得ている。

しかし、三価および四価の金属を中心金属とするフタロシアニンを蒸着することにより電荷発生層を形成した電子写真感光体は、量産性に問題がある。例えば、特開昭59-166959号公報記載の、基板上にチタニルフタロシアニンまたはインジウムクロロフタロシアニンを蒸着し、次いで、可溶性溶媒の蒸気に接触させることにより作成した電荷発生層を設けた電子写真感光体は、蒸着層を結晶化するため、膜厚が不均一になり電子写真諸特性低下および画像欠陥を引き起す。また、特開昭59-495

44号公報記載の、チタニルフタロシアニンを基板上に蒸着して電荷発生層を作成し、その上に2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを原料とするポリエステルを主成分とする電荷移動層を設けた電子写真感光体は、残留電位が高く、使用方法に制約が多い。この様に、蒸着により電荷発生層を作成した電子写真感光体は、膜厚の不均一性、諸特性の再現性等に問題がある。また、蒸着膜の作成には高価格の真空排気装置が必要であり、バッチ方式のため工業的規模での生産には不適當である。

従来、公知のチタニルフタロシアニンは、ブラック角度 $2\theta = 26.2^\circ$ に最も強いX線回折ピークを持つ「結晶型」大粒子に限られており、この結晶型フタロシアニンは、強固に凝集した塊状粒子であり、凝集した粒子間に含まれる不純物が多く、結晶化の際に必ず結晶成長するため、また顔料粒子径が大きいなどのために、それらを用いて蒸着および分散塗布された電荷発生層は、分散安定性を欠き塗工性の低下を引き起こしていた。それにより、均質な電荷発生層を得ることが難しく、美しい画像を得ることは難しかった。

例えば特開昭59-49544号、特開昭59-166959号公報に示されているX線回折図から明らかなように、使用されているチタニルフタロシアニン(オキシチタニウムフタロシアニン)は結晶型のフタロシアニンであるため光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

また、特開昭61-109056号および特開昭61-171771号公報により、熱水処理した後、N-メチルピロリドン処理して精製したチタンフタロシアニン化合物とバインディングポリマーを含む電荷発生層を設けた電子写真感光体が公知であるが、N-メチルピロリドンによる熱蒸湯処理の前後に使用されるアルコール類およびエーテル類は極性が強いいため、精製工程中チタンフタロシアニン化合物の結晶粒子は強固に凝集し、その後の精製は困難になる。合成時に生成する酸類、中間不純物は凝集粒子の中や表面に残りやすく、そのために次の工程で使さ

れるN-メチルピロリドンに分解し、反応を起こし電気的諸特性は低下せざるを得ない。また、上記電荷発生剤を使用した感光体の分光感度極大波長は800nmであり、半導体レーザーの発振波長の、温度による波長移動や不安定さを考慮に入れると、さらに長波長まで分光感度が必要である。

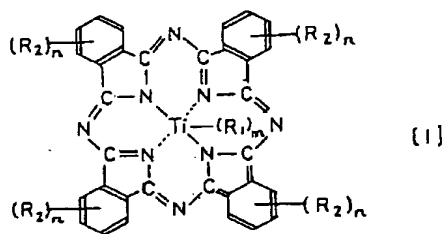
これら結晶性フタロシアニンの場合光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

プリンター用のデジタル光源として、LEDも実用化されている。可視光領域のLEDも使われているが、一般に実用化されているものは、650nm以上、標準的には660nmの発振波長を持っている。アゾ化合物、ペリレン化合物、セレン、酸化亜鉛等は、650nm前後で十分な光感度を有するとは言えないが、フタロシアニン化合物は、650nm前後に吸収ピークを持つため、LED用電荷発生剤としても有効な材料として使用できる。

(c) 7.5°, 22.4°, 24.4°, 25.4°, 26.2° および 28.6°

これらの化合物は、一種または二種以上を組合せて用いることが出来る。以上の化合物の組合せは、感光体の要求される特性により、適宜選択されて使用される。

本発明で使用されるチタンフタロシアニン系化合物は、一般式(1)で表わされる化合物である。



(式中、R₁ はハロゲン原子、酸素原子、アルコキシ基を表わし、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基、ベンジルオ

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、優れた露光感度特性、波長特性に加え、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性を有する電子写真感光体を得ることにある。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明は、ブラック角度2θに、特定の強いピークを示すX線回折図を有するチタンフタロシアニン系化合物結晶粒子を用いてなる新規の光半導体材料であり、さらには電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が該新規チタンフタロシアニン系化合物結晶粒子である電子写真感光体により前記の目的を達成した。

具体的には、以下のブラック角度2θに強いピークを有するチタンフタロシアニン系化合物結晶粒子が選ばれる。

(a) 7.5°, 22.4°, 24.4°, 25.4°, 26.2°, 27.2° および 28.6°
(b) 7.5°, 22.4°, 24.4°, 25.4°, 27.2° および 28.6°

キシ基、アミノ基等の置換基を表し、mは1または2の整数、nは0~4の整数を表す。)

本発明のチタンフタロシアニン系化合物は、その置換基の種類、または置換数に拘らず、上記のX線回折ピークが認められている。

一般的にフタロシアニンは、フタロジニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素および金属塩化物と加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法があるが、これらに限定されるものではない。また有機溶媒としては、α-クロロナフタレン、β-クロロナフタレン、α-メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロルベンゼンなど反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

本発明で使用するチタニウムを含有するフタロシアニンは、モーザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物」(Moser and Thomas

"Phthaloeeyamine Compound")等の公知方法および前記の適切な方法によって得られるものを使用し、合成物を酸、アルカリ、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、ジオキサラン、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロプロパン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルホルムアミド等により洗浄して得られる。また昇華精製することも可能である。以上の方法で合成された結晶型のチタニウムを含有するフタロシアニン化合物は、粒子が強固に凝集および結晶化し、1~2ミクロン、大きな粒子では10ミクロン以上の二次粒子を形成している。この凝集はきわめて強く、サンドミル、ボールミル、アトライター、ロールミル等の粉碎手段を用いても短時間に、簡単に微粒子化出来ない。

前記の結晶性粗大二次粒子を電荷発生層に含有した電子写真感光体は、光吸収効率の低下により、キャリア発生数が減少し光感度が低下する。また電荷

発生層が不均一のため電荷輸送層に対するキャリアの注入効率も低下し、その結果、静電特性としては、インダクション現象が起きたり、表面電位が低下したり、繰り返し使用時の電位安定性が劣る等の感光体の感度上好ましくない現象が生じる。また、画像としても均質性を欠き、微小な欠陥を生じる。

電荷発生層として使用されるオキシチタニウムフタロシアニン $\lambda = 1.5418$ (Å. U.) の $CuK\alpha$ の放射線を用いて $2\theta (+2^\circ) = 9.2^\circ, 13.1^\circ, 20.7^\circ, 26.2^\circ$ および 26.2° (θ はブラッグ角) に X 線回折ピークを持つもの (特開昭59-49544号)、もしくは $2\theta = 7.5^\circ, 12.6^\circ, 13.0^\circ, 25.4^\circ, 26.2^\circ$ および 28.6° に X 線回折ピークを持つもの (特開昭59-166959) が公知であるが、それぞれの方法で合成および溶媒で精製された材料はすべて結晶型であるため、前記記載の理由で問題が多く、高品位の感光体であるとは言い難い。

本発明の、特定のブラッグ角度 2θ において、強いピークを示す X 線回折図を有するチタンフタロシアニン系化合物を用いた電荷発生層は、光吸収効率

の大きな均一層であり、電荷発生層中の粒子間、電荷発生層と電荷移動層の間、電荷発生層と下引き層または導電性基板の間の空隙が少なく、繰り返し使用時での、電位安定性、明部電位の上昇防止等の電子写真感光体としての特性、および、画像欠陥の減少、耐刷性等、多くの要求を満足する電子写真感光体を得ることができる。

本発明のチタンフタロシアニン系化合物は、前記方法で粗合成し、各種溶剤で精製した後に以下の方法で処理する。すなわち、アシッドベースティン法、アシッドスラリー法、等の化学的処理により、粗合成粒子の凝集力を弱め、次いで、機械的処理方法で摩擦することによりきわめて微小な一次粒子を得ることができる。

上記記載の方法で得られた一次粒子を、適切な溶剤を用いて、再結晶法、ソックスレー等の抽出法および熱蒸発法、いずれかの方法を行い、精製および結晶を整えることにより、我々の見いだした特定のブラッグ角度 2θ において強いピークを示す X 線回折図を有するチタンフタロシアニン系化合物を得ることが出来る。

また、化学的処理後に機械的摩擦なしで直接、精製および結晶を整えても上記チタンフタロシアニン系化合物は得られるが、結晶の欠陥の少ない材料を得るためには摩擦工程を必要とする。以上の方法で処理されたチタンフタロシアニン化合物は、凝集のない微小な粒子からなり、結晶が極めて整えられているために、結晶の欠陥の少ない、優れた材料となっている。

化学的処理方法として良く知られたアシッドベースティン法は、95%以上の硫酸に顔料を溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ再析出させる方法であるが、我々は顔料を溶解させる硫酸の量および再析出時の硫酸、注ぎ込む水の温度を調節することにより諸特性の優れたチタンフタロシアニン化合物を得る方法を見出した。

また、摩擦時に使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキサー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPEXミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、ジョークラッシャー、スタンプミル、カッターミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限

られるものではない。微小な一次粒子を得る方法としては、結晶性粒子を直接機械的処理装置できわめて長時間摩擦する方法、アシッドペースティング法で得られた粒子を前記溶媒等で処理した後摩擦する方法等がある。またアシッドペースティング直後にごく一部、微小な一次粒子を得ることも可能である。

また、微小な一次粒子は、昇華によっても得られる。例えば、各種方法により得られたチタンフタロシアニン化合物を、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torrの真空中に於いて500℃で600℃に加熱し昇華させ、基板上にすみやかに析出させることにより得ることができるが、更に好ましくは、機械的摩擦により分離した微粒子化した粒子が望ましい。また、微小な一次粒子を得る方法は以上の方法に限られるものではない。

上記の微小な一次粒子を、適切な溶剤を用いて結晶を整えることにより、我々の見出した特定のブラック角度2θにおいて強いピークを示すX線回折図を有するチタンフタロシアニン系化合物を得ることが出来る。粗合成されたチタンフタロシアニン系化合物を適切な溶剤、例えば、THF等で洗浄する

ことにより、直接、本発明と同じブラック角度2θにおいて強いピークを示すチタンフタロシアニン系化合物を得ることも可能である。

感光体は、導電性基板上に、下引き層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層されたものが望ましいが、下引き層、電荷移動層、電荷発生層の順に積層されたもの、下引き層上に電荷発生剤と電荷移動剤を適当な樹脂で分散塗工されたものでも良い。

本発明により得られた、チタンフタロシアニン系化合物の1種以上を電荷発生剤として適当なバインダーと基板上に塗工し、きわめて分散性が良く、光吸収効率がきわめて大である電荷発生層を得ることができる。また電荷発生層を蒸着により得ることは公知であるが、本発明により得られた材料は、微小な一次粒子まで処理され、さらに適切な溶剤によって結晶が極めて整えられているので、粒子間に存在した不純物が除去されるためにきわめて効率良く蒸着することができ、蒸着用材料としても有効である。

感光体の塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテ

ンコーター、ビードコーター装置を用いて行ない、乾燥は、望ましくは加熱乾燥で40～200℃で、10分～6時間の範囲で静止または送風条件下で行なう。乾燥後膜厚は0.01から5ミクロン、望ましくは0.1から1ミクロンになるように塗工される。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いうるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生

層中に含有する樹脂は、100重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。またこれらの樹脂は、1種または2種以上組合せて用いても良い。これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層やアンダーコート層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ、などのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサシ、エチレングリコールモノ、メチルエーテルなどのエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられる。

電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂

に溶解分散させて形成される。電荷移動物質としては電子移動物質と正孔移動性物質があり、電子移動物質としては、クロルアニル、ブロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引物質を高分子化したもの等がある。

正孔移動物質としては、ビレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-

フェニルヒドラゾン、P-ビロリジノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-エチル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-プロピル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'、1'-ジフェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-カルボキサルデヒド-1'-メチル-1'-フェニルヒドラゾン、1-ベンジル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキサルデヒド-1'、1'-ジフェニルヒドラゾン、1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンゾチアゾリノ-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2,5-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(キノリル⁽²⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルア

ミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル⁽²⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(6-メトキシ-ピリジル⁽²⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル⁽³⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(レピジル⁽²⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル⁽²⁾)-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル⁽²⁾)-3-(α -メチル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)-6-ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノステ

リル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジエチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、4,4-ビス(2-(4-ジエチルアミノフェニル)ピニル)ビスフェニル、 α -フェニル-4-N、N-ジフェニル-アミノ-スチルベン等のスチルベン系化合物、2-(P-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンゾチゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N、N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N、N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂などの化合物があるが、これらに限られるものではない。

これらの有機電荷移動物質の他に、セレン、セレンテテルルアモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

また、これらの電荷移動物質は、1種または2種以上組合せて用いることができる。電荷移動層に用いられる樹脂は、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレンコポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどが用いられる。

塗工方法は、スピンコーター、アブリケーター、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行ない、乾燥後膜厚は5から50ミクロン、望ましくは10から20ミクロンになるように塗工されるものが良い。

オクタフロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で220℃にて4時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、アセトンで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン(TiOPc)21.3部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニン2部を5℃の98%硫酸100部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した1500部の20℃の水の中にゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過した。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄し、アセトンで精製した後、乾燥して、1.8部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン1部をボールミルで24時間粉砕した。

このようにして得たオキシチタニウムフタロシアニンを、テトラヒドロフラン(THF)で精製した後、乾燥して0.9部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニンは、ブラック角度($2\theta \pm 0.2$

これらの各層に加えて、帯電性の低下防止、接着性向上などの目的でアンダーコート層を導電性基板上に設けることができる。アンダーコート層として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性ポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび酸化アルミニウムなどの金属酸化物が用いられる。また、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物、窒化ケイ素、炭化ケイ素やカーボンブラックなどの導電性および誘電性粒子を樹脂中に含有させて調整することも出来る。

本発明の材料は800nm以上および650nmの波長に吸収ピークを持ち、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。例中で部とは、重量部を示す。

実施例 1

*) の7.5°, 22.4°, 24.4°, 25.4°, 26.2°, 27.2°および28.6°に強いX線回折ピークを持っている。次に上記オキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤として用いた電子写真感光体の作成方法を述べる。

共重合ナイロン(東レ製アミランCM-8000)10部をエタノール190部とともにボールミルで3時間混合し、溶解させた塗液を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に、ワイヤーバーで塗布した後、100℃で1時間乾燥させて膜厚0.5ミクロンの下引き層を持つシートを得た。

本実施例で得たオキシチタニウムフタロシアニン2部をジオキサン97部に塩ビ-酢共重合樹脂1部(ユニオンカーバイド社製VMCH)を溶解した樹脂液とともにボールミルで2時間分散した。

この分散液を下引き層上に塗布し、100℃で2時間乾燥させた後、0.3ミクロンの電荷発生層を形成、次に電荷移動剤として、1-ベンジル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン10部、

ポリエステル樹脂（東洋紡製バイロン200）100部を塩化メチレン100部に溶かした液を電荷発生層中に塗布、乾燥し、15ミクロンの電荷移動層を形成し、電子写真感光体を得、その特性を測定した。

本実施例により得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第1図に、電荷発生層の吸収スペクトルを第2図に示す。

実施例 2

○-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で200℃にて2時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、アセトンで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン（TiOPc）21.3部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニン2部を5℃の98%硫酸40部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した800部の40℃の水の中にゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄し、アセ

トンを反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、アセトンで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン（TiOPc）21.3部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニン2部を5℃の98%硫酸40部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した400部の40℃の水の中にゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄し、アセトンで精製した後、乾燥して、1.8部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン1部をボールミルで24時間粉砕した。

このようにして得たオキシチタニウムフタロシアニンを、THFで精製した後、乾燥して0.9部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニンは、ブラック角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 22.4° 、 24.4° 、 25.4° 、 26.2° および 28.6° に強いX線回折ピークを持っている。

トンで精製した後、乾燥して、1.8部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン1部をボールミルで24時間粉砕した。

このようにして得たオキシチタニウムフタロシアニンを、THFで精製した後、乾燥して0.9部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニンは、ブラック角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 22.4° 、 24.4° 、 25.4° 、 27.2° および 28.5° に強いX線回折ピークを持っている。

本実施例により得られたオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤として使用し、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作成してその特性を測定した。

本実施例により得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第3図に、電荷発生層の吸収スペクトルを第4図に示す。

実施例 3

○-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で200℃にて2時間加熱

本実施例により得られたオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤として使用し、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作成してその特性を測定した。

本実施例により得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第5図に、電荷発生層の吸収スペクトルを第6図に示す。

実施例1～3の方法により得られた電子写真感光体を、静電複写紙試験装置SP-428（川口電機製）により、スタティックモード2で測定し、コロナ帯電は -5.2KV で、表面電位および5Luxの白色光を照射して帯電量が1/2まで減少する時間から白色光半減露光量感度（ $E1/2$ ）を調べた。また、繰り返し特性の評価は -5.2KV 、コロナ線速度 20 m/min の条件で帯電、2秒間暗所に放置、5Luxで3秒露光の順で繰り返し、表面電位、残留電位、感度の劣化を測定した。なお残留電位は光照射3秒後の電位である。

また、分光感度は、静電帯電試験装置を用いて、感光体に -5.4KV のコロナ帯電をさせた後、500Wのキセノンランプを光源とし、モノクロメータ

ー (ジョバンイボン製) で単色光として照射し、帯電露光時の光減衰で測定した。

初期電子写真特性を表1におよび繰り返しでの特性変化の測定結果を表2に示す。

以上、電子写真特性は良好であり、10000回繰り返しでの特性は極めて安定している。また、実施例1～3までの分光感度を第7図に示す。650nmおよび800nmで0.3～0.5 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) の高感度を達成している。

実施例 4

実施例1と同様の条件で、オキシチタニウムフタロシアニンを含む硫酸溶液を高速攪拌した水中にゆっくりと注入して得られた1.8部の結晶を濾過し、酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した。次いで、アセトンおよびTHFで精製した後、乾燥して1.7部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニンは、実施例1と同じブラック角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) に強いX線回折ピークを持っている。

実施例1と同じ方法で電子写真感光体を作成し、その電子写真特性を測定した。

実施例 5

実施例2と同様の条件で、オキシチタニウムフタロシアニンを含む硫酸溶液を高速攪拌した水中にゆっくりと注入して得られた1.8部の結晶を濾過し、酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した。次いで、アセトンおよびTHFで精製した後、乾燥して1.7部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニン、実施例2と同じブラック角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) に強いX線回折ピークを持っている。

実施例1と同じ方法で電子写真感光体を作成し、その電子写真特性を測定した。

実施例 6

実施例3と同様の条件で、オキシチタニウムフタロシアニンを含む硫酸溶液を高速攪拌した水中にゆっくりと注入して得られた1.8部の結晶を濾過し、酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した。次いで、アセトンおよびTHFで精製した後、乾燥して1.7部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

以上の方法で製造されたオキシチタニウムフタロシアニンは、実施例3と同じブラック角度 ($2\theta \pm$

表 1

	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半減露光感度 lux sec	分 光 感 度	
				650nm ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	800nm ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
実施例1	600	5	0.8	0.42	0.34
実施例2	595	5	0.8	0.40	0.34
実施例3	610	5	0.7	0.36	0.32

表 2 繰り返し特性

	繰り返し回数	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半減露光感度 (lux · sec)
実施例1	初 期	600	5	0.8
	10000	585	10	0.9
実施例2	初 期	595	5	0.8
	10000	590	15	0.9
実施例3	初 期	610	5	0.7
	10000	610	10	0.7

0.2°) に強いX線回折ピークを持っている。

実施例1と同じ方法で電子写真感光体を作成し、その電子写真特性を測定した。実施例4～6の方法は、ボールミルでの粉碎工程を経していない。

表3、表4に電子写真特性を示す。

実施例4～6の電子写真特性も良好であり、10000回繰り返しでの特性は、極めて安定している。650nmおよび800nmで0.3～0.5 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) の高感度を達成している。

実施例 7

○-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をα-クロルナフタレン50部中で200℃にて2時間加熱し、反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液で精製した後、乾燥し、チタニウムフタロシアニンジクロライド (TiPcCl₂) 21.6部を得た。このチタニウムフタロシアニンジクロライドを実施例3と同様の方法でアシッドベースティングおよび精製を行って得られた材料を用いて電子写真感光体を作成し、その特性を測定した。

実施例 8

○-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.

表 3

	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半減露光感度 lux sec	分 光 感 度	
				650nm ($\mu J/cm^2$)	800nm ($\mu J/cm^2$)
実施例4	610	10	0.9	0.44	0.36
実施例5	610	10	0.8	0.41	0.37
実施例6	620	5	0.8	0.36	0.34

表 4 繰り返し特性

	繰り返し回数	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半減露光感度 (lux · sec)
実施例4	初 期	610	10	0.9
	10000	580	20	1.1
実施例5	初 期	610	10	0.8
	10000	595	20	1.0
実施例6	初 期	620	10	0.8
	10000	615	15	0.9

製し、アセトンで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニンジクロライド (TiOPcCl) 2.0.3部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニンジクロライドは、実施例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折線と同じブラック角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° , 27.2° および 28.6° に強いX線回折ピークを持っている。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作成し、その特性を測定した。

実施例 11

○-フタロジニトリル2.0.4部、四塩化チタン7.6部をα-クロルナフタレン50部中で250℃にて2時間加熱し、反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、アセトンで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニンジクロライド (TiOPcCl) 2.1.7部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニンジクロライドは、実施例3で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折線と同じブラック角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.5° , 22.4° , 24.4° , 25.4° , 26.2° および 28.6°

6部をα-クロルナフタレン50部中で250℃にて2時間加熱し、反応後、2%塩酸水溶液、続いてアセトンで精製した後、乾燥し、モノクロルチタニウムフタロシアニンジクロライド (C1TiPcCl) 2.0.8部を得た。このモノクロルチタニウムフタロシアニンジクロライドを実施例3と同様の方法でアシッドベースティングおよび精製を行って得られた材料を用いて電子写真感光体を作成し、その特性を測定した。

実施例 9

実施例1の方法で合成および精製されたオキシチタニウムフタロシアニン10部を10 Torrの真空条件下で550℃に加熱昇華させ、冷却した基板の上に析出させ9.5部のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作成し、その特性を測定した。

実施例 10

○-フタロジニトリル2.0.4部、四塩化チタン7.6部をスルフォラン50部中で220℃にて2時間加熱し、反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精

に強いX線回折ピークを持っている。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作成し、その特性を測定し、表5、表6に示した。

実施例7~11の電子写真特性も良好であるが、実施例10および11は、繰り返し10000回での表面電位の低下、残留電位の上昇および白色光半減露光感度の低下が、他の実施例で作成した感光体に比べて大きい。この不安定さは、実施例10および11ともに、摩砕工程を経ていないために、平均粒子径が大きくなり、従って、電荷発生層中でトラップされ易くなるために、繰り返しでの電子写真特性が劣化していると推定した。

さらに、本実施例および比較例で作成した感光体を、コロナ帯電器、露光部、現像部、転写帯電部、除電露光部およびクリーナーを持つ電子写真方式の複写機のドラムに貼り付けた。この複写機の暗部電位を-650V、明部電位を-150Vに設定し、5000枚の繰り返し耐久試験の後、画像を比較した。

5000枚の耐久試験の結果、実施例1~11ともに極めて美しい画像が得られた。しかし、実施例

表 5

	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半 減露光感 度 (lux sec)	分 光 感 度	
				650nm ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	800nm ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
実施例7	620	5	0.9	0.42	0.38
実施例8	615	5	0.9	0.43	0.37
実施例9	600	5	1.0	0.46	0.40
実施例10	625	10	1.2	0.50	0.42
実施例11	620	15	1.2	0.51	0.42

表 6 繰り返し特性

	繰り返し 回数	表面電位 (-V)	残留電位 (-V)	白色光半減 露光感度 (lux · sec)
実施例7	初 期	620	5	0.9
	10000	600	15	1.0
実施例8	初 期	615	5	0.9
	10000	600	15	1.0
実施例9	初 期	600	5	1.0
	10000	590	15	1.2
実施例10	初 期	625	10	1.2
	10000	580	25	1.4
実施例11	初 期	620	15	1.2
	10000	570	30	1.4

第1図は本発明における実施例1のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図。第2図は実施例1の電荷発生層の吸収スペクトルを示す。第3図は、実施例2のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図。第4図は、実施例2の電荷発生層の吸収スペクトルを示す。

第5図は、実施例3のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図。第6図は実施例3の電荷発生層の吸収スペクトルを示す。第7図は実施例1～3の電子写真感光体の分光感度($\text{cd}/\mu\text{J}$)を示す。

10および11は、初期画像に比べて5000回繰り返し後の画質は、繰り返しでの帯電性の低下に伴う印字濃度の低下および白斑点、黒斑点の数が増加している。実施例1～9で作成された感光体は、5000回繰り返し後でも初期印字濃度を保ち、白斑点、黒斑点もほとんど見とめられない美しい画像が得られた。

本発明で得られた電子写真感光体は、LEDの発振波長領域の650nmおよび半導体レーザーの発振波長領域の800nmで $0.5\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上の高感度を有していることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明により得られたチタニウムフタロシアニン化合物の新規結晶材料を電荷発生剤として使用することにより、高感度、繰り返しでの安定性が良い電子写真感光体を得ることが出来た。それにより、安定して美しい画像を得ることも可能となり、750nm以上の長波長領域および650nmで高感度を有することから、半導体レーザーおよびLEDを光源とするプリンター用感光体として最適である。

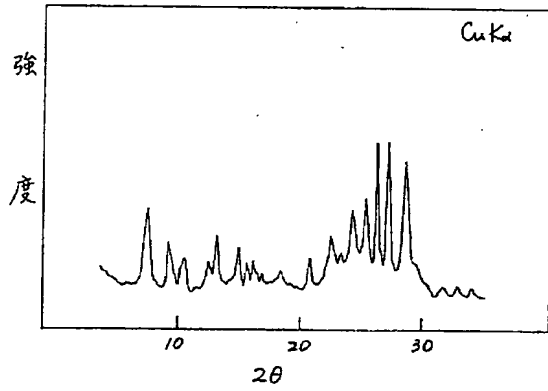
4. 図面の簡単な説明

特許出願人

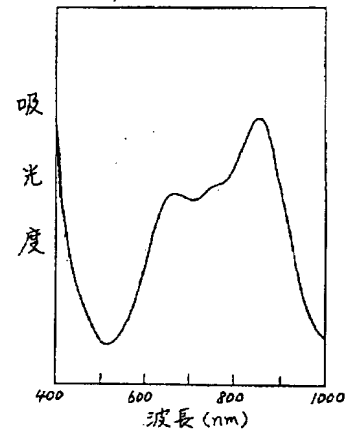
東洋インキ製造株式会社

四 面

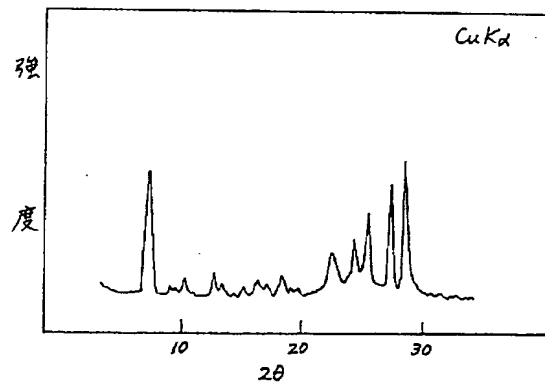
第 1 図



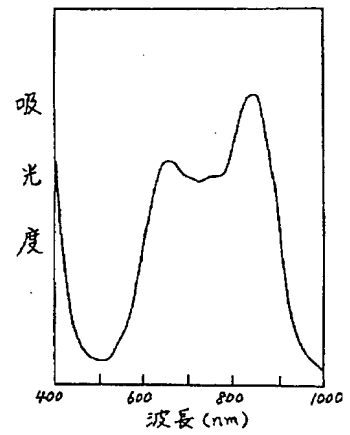
第 2 図



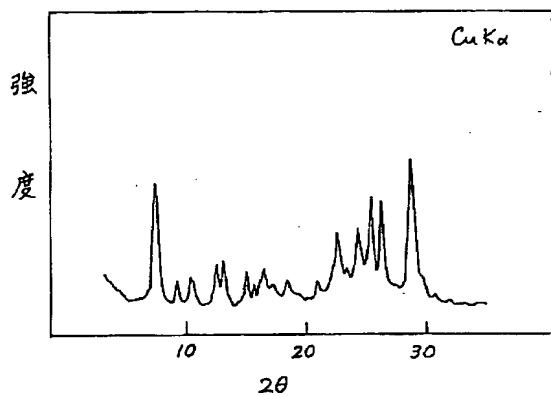
第 3 図



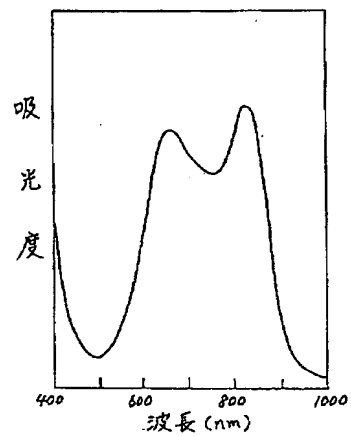
第 4 図



第5図



第6図



第7図

